

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—128344

⑬ Int. Cl.³
G 03 G 5/14

識別記号
1 0 3

庁内整理番号
7381—2H

⑭ 公開 昭和57年(1982)8月9日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 電子写真感光体

海老名市本郷2274番地富士ゼロックス株式会社海老名工場内

⑯ 特 願 昭56—13779

⑰ 出 願 人 富士ゼロックス株式会社

⑱ 出 願 昭56(1981)2月3日

東京都港区赤坂3丁目3番5号

⑲ 発 明 者 岡孝造

⑳ 代 理 人 弁理士 佐々木清隆 外2名

明 細 書

1. [発明の名称]

電子写真感光体

2. [特許請求の範囲]

1. 光導電性層上に保護層を有する電子写真感光体であつて、前記の保護層が結着樹脂中に酸化スズと酸化アンチモンとを含有する平均粒径が0.15μ以下の粉末を分散した層であることを特徴とする電子写真感光体。

2. 光導電性層上に、電荷注入阻止層及び保護層を順次積層してなる電子写真感光体であつて、前記の保護層が結着樹脂中に酸化スズと酸化アンチモンとを含有する平均粒径が0.15μ以下の粉末を分散した層であることを特徴とする電子写真感光体。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は、電子写真感光体、詳しくいえば、カールソンプロセスとして知られる電子写真方式において用いる、導電性支持体上に光導電性層と表面保護層を順次設けた電子写真感光体に関するも

のである。

従来用いられている電子写真感光体は導電性基板上に感光層としてSe、Se-Te合金、Se-As合金等を蒸着して形成したもの、あるいはPVK(ポリビニルカルバゾール)-TNE(2,4,7-トリニトロフルオレノン)のような有機光導電体等を塗布したものが代表的なものである。しかしこれらはいずれも感光体を繰り返し使用するとき転写紙の剝離あるいは残留トナーのクリーニング等で損傷を受け易く、又感光層が摩耗しやすく、特性劣化以前の比較的早い時期に感光体を交換しなければならなかつた。この点を改良するために感光体表面に表面層を設けることが知られている。この表面層の一つは比較的電気絶縁性の高い材料からなる絶縁層である。この絶縁層は膜厚を厚くでき、又機械的強度の高いものを選び得る利点を有するが、この種の感光体を繰り返し使用するためには、例えば第1次帯電→逆極性第2次帯電→像露光あるいは第1次帯電→第2次帯電同時像露光→一様露光等といった特殊な潜像形成プロセス

を必要とし、又これらのプロセスは1回の複写の工程において、2回以上の帯電工程を必要とし、このため装置の複雑化とそれに伴う特性の不安定さやコスト高を生じる。又前述の特殊な潜像形成プロセスを必要とせず、帯電→像露光のいわゆるカールソンプロセスで用い得る表面層としての保護層がある。この保護層は低絶縁化して保護層表面あるいは内部への電荷の蓄積を防ぐ必要がある。これまで採用されてきた方法は第4級アンモニウム塩等を保護層に添加するものであるが、これらの材料は一般に吸湿によつて導電率が大幅に変動し、乾燥時には保護層の導電性が下がつて電荷が蓄積するため画像にカブリを生じ、また高湿時には必要以上に導電性が上がつて横方向への電荷の移動が起こつて画像にボケを生じる。更に従来の保護層はカールソンプロセスに用いるためには、膜厚が数 μ 以下といった比較的薄いものでなければならず、機械的強度の面で満足し難いものであり、又低絶縁化のために加えられる物質により保護層が着色し、感光体の分光感度に好ましか

(3)

止層を有する電子写真感光体であつて、前記の保護層が、酸化スズと酸化アンチモンとを含有する平均粒径が 0.15μ 以下の粉末を結着樹脂中に分散した層であることを特徴とする感光体によつて達成されることを見出した。

本発明により酸化スズと酸化アンチモンを含有する平均粒径 0.15μ 以下の粉末を、結着樹脂に分散させた場合には、感光体の保護層として必要な透明度を保ちながら、膜の固有抵抗を $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ から $10^9\Omega\cdot\text{cm}$ まで自由にコントロールすることができる。保護層として望ましい固有抵抗値は $10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ から $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ であるが、これは上記粉末の添加量を10～40wt%とすることによつて達成することができる。

本発明に用いられる酸化スズと酸化アンチモンとを含有する粉末は、単一の粉末中に酸化スズと酸化アンチモンとが共存している状態のものを言ひ、例えば酸化スズ微粉末表面に酸化アンチモン微粉末が融着した状態の粉末、あるいは酸化スズと酸化アンチモンとの固溶体の粉末等が挙げられ

(5)

らざる影響を与えるものであつた。

結着樹脂中に導電性粉末を分散することにより導電性を調整して保護層を得る試みは、例えば特開昭53-3338、同53-44028号で知られているがカーボンや金属を分散した場合には光の吸収が強く、透明性を維持しながら導電性を上げることは困難である。また酸化亜鉛や酸化チタンのように可視光に吸収を持たない粒子を分散した場合、光の吸収はなくとも、屈折率の不均一性のため、膜を透過した光は強く分散し、にごりを呈するほか、導電性も充分ではない。

本発明は前述のカールソンプロセスに用い得る保護層を有する感光体に関するものであり、繰り返し使用に伴つて電荷蓄積がなく、変化する環境条件にも安定であり、更には比較的厚い膜厚で、好ましい光学的性質を有する、等の従来の欠点を解消した感光体を提供する事を目的とする。

本発明者は上記の欠点を解消すべく鋭意研究の結果、本発明の目的が導電性支持体上に光導電性層と保護層及び(又は)前記二層間の電荷注入阻

(4)

るが、これらに限定されるものではない。この様な粉末は、例えば塩化スズと塩化アンチモンとを所定量混合し、この混合物を加水分解して酸化スズと酸化アンチモンとの混合物に変え、洗浄した後約500℃で焼成し次いで粉碎して得ることができる。

この酸化スズと酸化アンチモンとを含有する粉末は、平均粒径が 0.15μ 以下、好ましくは 0.10μ 以下にして用いる。この様な超微細粉末にして用いたとき、光透過率の大きな、十分に透明な保護層が得られるが、 0.15μ 以上のものを用いたとき、光透過率が低下し好ましいものでない。またこの粉末において、単一粉末中の酸化スズと酸化アンチモンとの割合は、重量比で98:2～70:30の範囲にあるものが良い。

本発明の保護層に使用できる結着樹脂としては、可視光に対して実質上透明で、電気絶縁性、機械的強度、接着性に優れたものが望ましい。例えばポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、塩

(6)

化ビニル-酢酸ビニル共重合体、シリコン樹脂、アルキッド樹脂、ポリビニルクロライド樹脂、環化ブタジエンゴム、フッ素樹脂等を用いることができる。保護層の溶剤耐性が要求される場合には、硬化性樹脂を用いることが望ましい。本発明の保護層に使用する結着樹脂としてはポリウレタン系のものが好ましい。

ポリウレタン系樹脂としては、アクリル系ポリウレタン、ポリエステル系ポリウレタン等代表的なポリウレタンを用いることができる。

本発明の保護層は、熱的及び化学的に安定であり、また環境変化により特性に影響を受けることが少ない。

また耐久性に優れ、経時的な特性変化は殆どなく、また耐腐蝕性等の機械的強度にも優れている。

なお、保護層の膜厚は3～15 μm の範囲が適当である。

本発明の光導電性層としては Se 、 $\text{Se}-\text{Tl}$ 合金、 $\text{Se}-\text{As}$ 合金、 $\text{Se}-\text{Sb}$ 合金、 $\text{Se}-\text{Bi}$ 合金等の蒸

(7)

前者の例としてはエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、硝化綿、塩化ビニリデン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等を挙げることができる。これらの材料は、単独でも、二種以上の混合物としても用いることができる。この中間層の形成は、スプレー塗布、浸漬塗布、ナイフ塗布、ロール塗布等の適宜の方法で塗布することによつて行うことができる。

また後者の無機化合物を主成分とする場合の無機化合物としては少なくとも暗所において高い電気抵抗を示すもの、例えば SiO_2 、 Se 、 S 、 As_2O_3 等が適当である。その膜厚は照射光が透過して感光層に到達しうる程度でなければならず、かなり着色した材料を用いる場合には、薄い膜厚にする必要があるが、本発明者等は Se が約100 \AA の膜厚であつても暗減衰の低減に顕著な効果を示す事を確認した。 Se に As 、 Sb 、 Bi 、 Tl などの添加物を少量加えて、感度向上をはかつたり、あるいは結晶化防止効果を高める事が可能であり、またハロゲン元素を添加してその電気特性を改善する事

(9)

着膜やPVK/TNF等の有機光導電体、 ZnO や CdS 等の無機光導電体をバインダー中に分散したもの、あるいは電荷発生層と電荷輸送層を積層したもの等を使用することができる。特に機械的強度が弱く通常の電子写真方式で用いられないような光導電体も本発明では使用可能であることは注目すべきことである。

本発明においては電荷担体の光生成は光導電性層で行なうものであるから、保護層は光導電性層が感光性を有する光の波長領域に対し実質的に透明でなくてはならない。また本発明では必要に応じて保護層と光導電性層の間に中間層を設け接着性や電荷保持性等の改善をはかつてもよい。

この中間層は、少なくとも上層の低絶縁性である保護層よりも高抵抗でなければならない。この中間層は電荷注入阻止層としての役割の他に光導電体と保護層との接着層としての機能を持たせることもできる。この中間層に適した材料には、高分子化合物を主成分とするもの又は無機化合物を主成分とするものがある。

(8)

も出来るが、その場合添加物の濃度は20重量パーセント以下、望ましくは15重量パーセント以下としなければならない。これ以上の量添加すると感光体全体の暗減衰を低下させる事が出来なくなる。

これらの中間層の形成は真空蒸着、スパッタリング、イオン・プレーティングその他の一般に知られた方法によつて行うことが出来る。

中間層の膜厚は任意に設定されるが、3 μm 以下特に1 μm 以下が好適である。

本発明に係る感光体は従来積層型感光体として知られている、導電性基板上に電荷発生層及び電荷輸送層の積層された光導電性層を設けた感光体とは基本的に異なる。すなわち、本発明の感光体では電荷パターンは保護層・光導電性界面と導電性基板との間に形成されている。これに対して従来の積層型感光体では電荷輸送層表面と導電性基板との間に形成されているのである。又保護層は帯電電荷が保護層表面から保護層・光導電性界面に注入されねばならないが、電荷輸送層のそれは

00

電荷が表面に滞まっていなければならず、更に明部、暗部で十分な電位差が生じる様保護層は光導電性層に比較して薄く、電荷輸送層は電荷発生層より厚くなければならない等の差異を有するものであり、層の機能及び界面の性質に異なつた特性が要求されるものである。

上述の如く構成した本発明の電子写真感光体は従来のものに比較して数々の利点を有する。即ち、

- (1) 特殊なプロセスを用いる事なく潜像形成ができる表面層を有する事、
- (2) 感光体を繰り返し使用しても残留電荷の蓄積及び上昇が殆んど生じない事、
- (3) 温度や湿度の影響を受けにくい事、
- (4) 保護層の膜厚を比較的大きくできる事、
- (5) 感光層の感光性に実質的に影響を及ぼさない保護層を提供できる事、
- (6) 機械的強度の高い保護層を提供できる事、

等の利点を有するものである。

次に本発明を実施例により説明する。

実施例 1

(1)

ポリウレタン樹脂(レタン4000, 関西ペイント社製)100重量部, 酸化アンチモンを15wt%融着させた酸化スズ粉末30重量部, セロソルブアセテート100重量部をガラス製ボールミルに入れ、90時間混合分散させた。これを、Alパイプ上にS₀を60μ蒸着形成した感光層上に、7μの厚さにスプレーコートし、感光体を得た。この感光体について、正帯電、画像露光、現像、転写、クリーニングの工程をくり返したところ、良好なコピー像を得ることができた。

実施例 2

実施例1に記載したS₀感光層と保護層との中間にポリアミド樹脂(パーサロン1175, 日本ヘンケル製)を0.4μの厚さにスプレーコートして中間層とした感光体を得た。この感光体について複写工程をくり返したところ、画像濃度は実施例1より高く、さらに良好なコピー像が得られた。

代理人 弁理士 (8107) 佐々木 清 隆

(ほか2名)

02